

DOCKET NO.: 271730US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Michel STREBELLE, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/12519

INTERNATIONAL FILING DATE: November 10, 2003

FOR: PROCESS FOR THE MANUFACTURE OF 1,2-EPOXY-3-CHLOROPROPANE

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

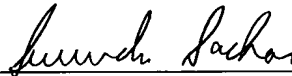
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
France	02 14206	12 November 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/12519. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

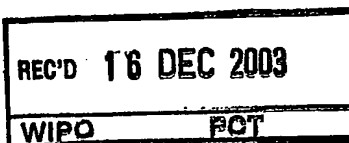
Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION



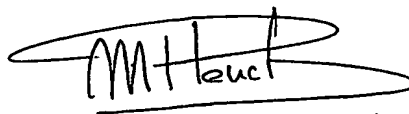
COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 28 NOV. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 VI / 260899

REMISE DES PIÈCES DATE LIEU 99 12 NOV. 2002 N° D'ENREGISTREMENT 0214206 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 12 NOV. 2002		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE SOLVAY (Société Anonyme) Direction Régionale pour la France 12, Cours Albert 1er F-75383 PARIS CEDEX 08 (France)	
Vos références pour ce dossier (facultatif) S 02/23			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	Date
Demande de brevet initiale		N°	Date
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Procédé de fabrication de 1,2-époxy-3-chloropropane			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date Pays ou organisation Date	
		N° N° N°	
		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		SOLVAY	
Prénoms			
Forme juridique		Société Anonyme	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	Rue du Prince Albert, 33	
	Code postal et ville	1050	BRUXELLES
Pays		Belgique	
Nationalité		belge	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

REMISE DES PIÈCES DATE 12 NOV. 2002 LIEU 99 N° D'ENREGISTREMENT 0214206 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI		CB 540 W / 260853	
Vos références pour ce dossier : (facultatif)			S 02/23		
6 MANDATAIRE					
Nom					
Prénom					
Cabinet ou Société					
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel					
Adresse		Rue			
		Code postal et ville			
N° de téléphone (facultatif)					
N° de télécopie (facultatif)					
Adresse électronique (facultatif)					
7 INVENTEUR (S)					
Les inventeurs sont les demandeurs			<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée		
8 RAPPORT DE RECHERCHE			Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)		
Établissement immédiat ou établissement différé			<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		
Paiement échelonné de la redevance			Paiement en deux versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non		
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES			Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):		
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes					
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom-et-qualité-du-signataire) SOLVAY (Société Anonyme)				VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI M. MARTIN	

Procédé de fabrication de 1,2-époxy-3-chloropropane

L'invention concerne un procédé de fabrication de 1,2-époxy-3-chloropropane par réaction entre du chlorure d'allyle et du peroxyde d'hydrogène.

Il est connu de fabriquer du 1,2-époxy-3-chloropropane (ou
5 épichlorhydrine) par époxydation de chlorure d'allyle au moyen de peroxyde d'hydrogène en présence de méthanol à titre de solvant et en présence d'un catalyseur contenant du TS-1, comme décrit dans le brevet Etats-Unis US 6,350,888.

Ce procédé connu présente l'inconvénient que le catalyseur se désactive
10 rapidement, parfois après quelques heures de marche. Ceci nécessite, dans un procédé industriel continu, des arrêts fréquents pour séparer le catalyseur du milieu d'époxydation et le remplacer par du catalyseur frais ou par du catalyseur régénéré. Ces opérations augmentent significativement le coût du procédé.

La présente invention vise à remédier à cet inconvénient, en fournissant un
15 procédé nouveau, dans lequel la désactivation est fortement réduite sans pour autant diminuer l'activité du catalyseur (ou le taux de conversion des réactifs, ou la vitesse de la réaction d'époxydation) et la sélectivité de la réaction d'époxydation.

L'invention concerne dès lors un procédé de fabrication de 1,2-époxy-3-
20 chloropropane par réaction entre du chlorure d'allyle et du peroxyde d'hydrogène en présence d'un catalyseur et en présence éventuelle d'au moins un solvant, dans lequel le chlorure d'allyle mis en œuvre contient moins de 2000 ppm en poids de 1,5-hexadiène.

Une des caractéristiques essentielles de l'invention réside dans la pureté du
25 chlorure d'allyle mis en œuvre dans le procédé. Il a en effet été constaté que la mise en œuvre de chlorure d'allyle purifié permet d'augmenter la durée d'utilisation du catalyseur (et donc de réduire la fréquence avec laquelle le catalyseur doit être éliminé du milieu d'époxydation pour le remplacer) tout en gardant une activité et une sélectivité élevées.

30 Le chlorure d'allyle purifié mis en œuvre dans le procédé de l'invention peut être obtenu par tout moyen connu adéquat, par exemple par chloration

comme décrit dans la demande internationale WO 96/03362. La purification peut également se faire par distillation.

Le chlorure d'allyle purifié mis en œuvre dans le procédé de l'invention contient généralement une quantité de 1,5-hexadiène inférieure ou égale à 1500 ppm en poids, en particulier inférieure ou égale à 1000 ppm en poids, et de préférence inférieure ou égale à 500 ppm en poids, les valeurs inférieures ou égales à 400 ppm en poids et en particulier à 300 ppm sont les plus avantageuses. La quantité de 1,5-hexadiène présente dans le chlorure d'allyle purifié est habituellement supérieure ou égale à 1 ppm en poids, le plus souvent supérieure ou égale à 10 ppm en poids.

Sans être liée par une théorie scientifique, la Demanderesse pense que le 1,5-hexadiène est responsable au moins d'une partie du problème de la désactivation du catalyseur. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que le 1,5-hexadiène réagirait également avec le peroxyde d'hydrogène en présence du catalyseur et formerait ainsi des sous-produits lourds, par exemple les produits de formule brute $C_7H_{14}O_3$. Cette famille de produits résulterait de la double époxydation et de la méthanolyse partielle du 1,5-hexadiène, lorsque le méthanol sert de solvant. Il peut par exemple s'agir de 1,2-époxy-5-hydroxy-6-méthoxy-hexane. Ces produits lourds pourraient avoir comme effet de boucher les pores du catalyseur et ainsi de diminuer son activité.

Le milieu d'époxydation dans lequel se produit la réaction d'époxydation du procédé selon l'invention contient généralement une phase liquide comprenant le chlorure d'allyle, le peroxyde d'hydrogène, le solvant, le 1,2-époxy-3-chloropropane formé et éventuellement des sous-produits, et une phase solide contenant le catalyseur. La phase liquide du milieu d'époxydation contient en général également de l'eau, typiquement en une concentration de 5 à 25 % en poids. En variante, le milieu d'époxydation peut contenir 2 phases liquides, une essentiellement aqueuse et une essentiellement organique.

Dans le procédé selon l'invention, le peroxyde d'hydrogène est avantageusement mis en œuvre sous forme d'une solution aqueuse. En général, la solution aqueuse contient au moins 10 % en poids de peroxyde d'hydrogène, en particulier au moins 20 % en poids. Elle contient le plus souvent au maximum 70 % en poids de peroxyde d'hydrogène, en particulier 50 % en poids.

Généralement, le rapport molaire entre la quantité de chlorure d'allyle mise en œuvre et la quantité de peroxyde d'hydrogène mise en œuvre est supérieur ou égal à 0,1, en particulier supérieur ou égal à 0,5, et de préférence supérieur ou

comme décrit dans la demande internationale WO 96/03362. La purification peut également se faire par distillation.

Le chlorure d'allyle purifié mis en œuvre dans le procédé de l'invention contient généralement une quantité de 1,5-hexadiène inférieure ou égale à 1500 ppm en poids, en particulier inférieure ou égale à 1000 ppm en poids, et de préférence inférieure ou égale à 500 ppm en poids, les valeurs inférieures ou égales à 400 ppm en poids et en particulier à 300 ppm sont les plus avantageuses, par exemple des valeurs de moins de 200ppm. La quantité de 1,5-hexadiène présente dans le chlorure d'allyle purifié est habituellement supérieure ou égale à 1 ppm en poids, le plus souvent supérieure ou égale à 10 ppm en poids.

Sans être liée par une théorie scientifique, la Demanderesse pense que le 1,5-hexadiène est responsable au moins d'une partie du problème de la désactivation du catalyseur. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que le 1,5-hexadiène réagirait également avec le peroxyde d'hydrogène en présence du catalyseur et formerait ainsi des sous-produits lourds, par exemple les produits de formule brute $C_7H_{14}O_3$. Cette famille de produits résulterait de la double époxydation et de la méthanolyse partielle du 1,5-hexadiène, lorsque le méthanol sert de solvant. Il peut par exemple s'agir de 1,2-époxy-5-hydroxy-6-méthoxy-hexane. Ces produits lourds pourraient avoir comme effet de boucher les pores du catalyseur et ainsi de diminuer son activité.

Le milieu d'époxydation dans lequel se produit la réaction d'époxydation du procédé selon l'invention contient généralement une phase liquide comprenant le chlorure d'allyle, le peroxyde d'hydrogène, le solvant, le 1,2-époxy-3-chloropropane formé et éventuellement des sous-produits, et une phase solide contenant le catalyseur. La phase liquide du milieu d'époxydation contient en général également de l'eau, typiquement en une concentration de 5 à 25 % en poids. En variante, le milieu d'époxydation peut contenir 2 phases liquides, une essentiellement aqueuse et une essentiellement organique.

Dans le procédé selon l'invention, le peroxyde d'hydrogène est avantageusement mis en œuvre sous forme d'une solution aqueuse. En général, la solution aqueuse contient au moins 10 % en poids de peroxyde d'hydrogène, en particulier au moins 20 % en poids. Elle contient le plus souvent au maximum 70 % en poids de peroxyde d'hydrogène, en particulier 50 % en poids.

Généralement, le rapport molaire entre la quantité de chlorure d'allyle mise en œuvre et la quantité de peroxyde d'hydrogène mise en œuvre est supérieur ou égal à 0,1, en particulier supérieur ou égal à 0,5, et de préférence supérieur ou

égal à 1. Ce rapport est habituellement inférieur ou égal à 100, plus spécialement inférieur ou égal à 50, le plus souvent inférieur ou égal à 25. Dans une variante particulièrement intéressante du procédé selon l'invention, on met en œuvre un excès de chlorure d'allyle de manière à ce que le rapport molaire des quantités
5 mises en œuvre de chlorure d'allyle / peroxyde d'hydrogène soit supérieur ou égal à 2, en particulier supérieur ou égal à 3, tout particulièrement supérieur ou égal à 4. Dans cette variante intéressante, le rapport est en général inférieur ou égal à 10, plus spécialement inférieur ou égal à 8, et le plus souvent inférieur ou égal à 7. Un rapport d'environ 5 convient particulièrement bien. L'utilisation
10 d'un excès de chlorure d'allyle dans cette variante permet d'obtenir une augmentation de la sélectivité (et donc une diminution de la formation de sous-produits non désirés), et en combinaison avec un chlorure d'allyle purifié permet d'obtenir également une réduction de la désactivation du catalyseur.

Le solvant utilisé dans le procédé selon l'invention peut être choisi parmi
15 tous les solvants organiques qui sont au moins partiellement solubles dans l'eau, et leurs mélanges. Des solvants qui conviennent bien sont les alcools. Les alcools préférés contiennent de 1 à 5 atomes de carbone. Ceux qui comportent un seul groupe -OH conviennent bien. On peut citer à titre d'exemples le méthanol, l'éthanol, le n-propanol, l'isopropanol, le butanol et le pentanol. Le plus souvent,
20 il s'agit de méthanol ou de tert-butanol. Le méthanol est le plus courant.

Lorsque le milieu d'époxydation ne contient qu'une seule phase liquide, celle-ci contient généralement au moins 30 % en poids de solvant, en particulier au moins 50 % en poids. Cette quantité est habituellement au plus 90 % en poids, plus spécialement au plus 75 % en poids. Lorsque le milieu d'époxydation
25 contient deux phases liquides, le milieu d'époxydation peut contenir moins de solvant et peut même être exempt de solvant.

Le catalyseur utilisé dans le procédé selon l'invention contient généralement une zéolite, à savoir un solide contenant de la silice qui présente une structure cristalline microporeuse. La zéolite est avantageusement exempte
30 d'aluminium. Elle contient de préférence du titane.

La zéolite utilisable dans le procédé selon l'invention peut avoir une structure cristalline de type ZSM-5, ZSM-11, MCM-41 ou de type zéolite bêta.

Les zéolites de type ZSM-5 conviennent bien. Celles présentant une bande d'adsorption infrarouge à environ 950-960 cm⁻¹ sont préférées.

35 Les zéolites qui conviennent particulièrement bien sont les silicalites au titane. Celles répondant à la formule $x\text{TiO}_2(1-x)\text{SiO}_2$ dans laquelle x est de

0,0001 à 0,5, de préférence de 0,001 à 0,05 et présentant une structure cristalline de type ZSM-5, donnent des résultats particulièrement favorables.

Avantageusement, le catalyseur se présente sous la forme de particules sphériques obtenues par toute méthode connue. Une méthode qui convient
5 particulièrement bien est celle décrite dans la demande internationale WO 99/24164 de SOLVAY (Société Anonyme). Le catalyseur peut également se présenter sous forme de particules non sphériques, obtenues par exemple par extrusion comme décrit dans la demande internationale WO 99/28029 de SOLVAY (Société Anonyme).

10 Les particules de catalyseur présentent en général un diamètre moyen supérieur ou égal à 0,01 mm et inférieur ou égal à 5 mm, une surface spécifique supérieure ou égale à $1 \text{ m}^2/\text{g}$ et inférieure ou égale à $900 \text{ m}^2/\text{g}$ (déterminée selon la méthode à adsorption d'azote), une densité apparente comprise entre 0,1 et 1,0 g/ml, un volume poreux compris entre 0,15 et 2,5 ml/g et une distribution des
15 diamètres des pores avec un maximum compris entre 15 et 2000 Å.

Le catalyseur peut être présent dans le procédé selon l'invention sous forme d'un lit. Il peut s'agir d'un lit fixe ou d'un lit fluide. On préfère un lit fluide.

La réaction d'époxydation du procédé selon l'invention peut être effectuée
20 dans tout type de réacteur adéquat. Il peut par exemple s'agir d'un lit à simple passe. Il peut aussi s'agir d'un réacteur de type boucle comprenant une recirculation du milieu d'époxydation, avec ou sans recirculation du catalyseur.

La température à laquelle la réaction d'époxydation peut être effectuée est généralement supérieure ou égale à 0 °C, en particulier supérieure ou égale à
25 35 °C, plus particulièrement supérieure ou égale à 45 °C, et de préférence supérieure ou égale à 55 °C. La température est habituellement inférieure ou égale à 120 °C, plus spécialement inférieure ou égale à 100 °C, le plus souvent inférieure ou égale à 80 °C, les températures inférieures ou égales à 65°C
30 donnant de résultats très satisfaisants. Lorsque la température se situe de 45 à 80 °C, on observe l'avantage, par rapport à une température plus basse par exemple d'environ 35°C, que la vitesse de désactivation du catalyseur est encore réduite.

Dans le procédé selon l'invention il peut s'avérer par ailleurs intéressant de maintenir le pH de la phase liquide du milieu d'époxydation lors de
35 l'époxydation à une valeur sélectionnée. Celle-ci correspond, lors d'une mesure effectuée à température ambiante avec une électrode METROHM® 6.0239.100

(électrolyte KCl 3M) sur un échantillon prélevé du milieu d'époxydation, à des valeurs supérieures ou égales à 1,5, en particulier supérieures ou égales à 3, plus particulièrement supérieures ou égales à 3,2. Le pH est avantageusement maintenu à une valeur inférieure ou égale à 5, plus spécialement inférieure ou
5 égale à 4,8, les valeurs inférieures ou égales à 4,5 donnant de bons résultats. Lorsque le pH est maintenu à une valeur supérieure ou égale à 3 et inférieure ou égale à 4,5, on observe l'avantage, par rapport à un procédé réalisé à pH naturel sans contrôle du pH, que la sélectivité est plus élevée sans diminution de l'activité.

10 Le pH peut être contrôlé par addition d'une base ou d'un mélange d'un sel et de son acide ou de sa base conjugué. La base peut être choisie parmi les bases solubles dans l'eau. Il peut s'agir de bases fortes ou de bases faibles. On peut citer à titre d'exemples un hydroxyde, un carbonate ou un acétate de métal alcalin ou alcalino-terreux. L'hydroxyde de sodium est préféré.

15 Le procédé de l'invention peut être réalisé à toute pression. Le milieu d'époxydation peut, le cas échéant, être constitué d'un liquide à température d'ébullition.

Le procédé selon l'invention peut être réalisé en continu ou en discontinu.

Exemples

20 Les essais ont été effectués dans une installation essentiellement constituée d'un réacteur tubulaire, à double enveloppe sous pression, en lit fluidisé liquide - solide (diam. : 1.5 cm, h : 50 cm), avec boucle de recirculation. La boucle comprend notamment un réfrigérant, à pression atmosphérique, placé directement en sortie du réacteur (condensation du chlorure d'allyle), ainsi
25 qu'une sonde de pH, permettant de réguler celui-ci. Le volume global de l'installation était voisin de 350 ml.

La température du réacteur a été régulée à l'aide d'un thermocryostat.

La pression au réacteur a été régulée à 4.5 bar, grâce à une vanne pneumatique.

Le milieu d'époxydation a été détendu dès sa sortie du réacteur et le mélange

30 liquide-gaz, qui en résultait, a été refroidi par passage dans un serpentin en verre à double enveloppe. La consigne du thermocryostat était fixée à -20°C .

A la sortie du condenseur, la phase liquide a été partagée en deux flux :

— l'effluent liquide, dont le débit correspondait à celui des alimentations en réactifs.

35 — et un second plus important, qui constituait la navette de recirculation. A ce flux de recirculation venaient s'ajouter les alimentations en H_2O_2 , chlorure

d'allyle (CAL) et méthanol (CH₃OH). C'est également à ce niveau que se situait le système de mesure et de régulation de pH.

La circulation vers le réacteur était assurée par une pompe à membrane. Le débit de recirculation était mesuré à l'aide d'un débitmètre et était régulé à 5 l/h. Avant entrée au réacteur, le liquide passait dans un préchauffeur.

On a mis en œuvre, dans ces essais, 18.6 g d'un catalyseur (soit 6.5 g TS- 1) se présentant sous forme de billes de 0.4 - 0.6 mm constituées de silicalite de Ti (35 % poids) dispersée dans une matrice de silice microporeuse (65 % poids). Elles ont été préparées selon un procédé sol-gel en présence d'une phase gazeuse [comme décrit dans WO 99/24164 de SOLVAY (Société Anonyme)].

Les débits d'alimentation correspondant aux deux types de milieu d'époxydation utilisés sont repris ci-dessous.

Milieu d'époxydation 1 :

CAL/H₂O₂ : 2 mol/mol
CH₃OH/CAL : 7.8 mol/mol
CAL : 38.2 ml/h
CH₃OH : 148.2 ml/h
H₂O₂ 39 % poids : 20.5 g/h

Milieu d'époxydation 2 :

CAL/H₂O₂ : 5 mol/mol
CH₃OH /CAL : 2.1 mol/mol
CAL : 95.5 ml/h
CH₃OH : 99.7 ml/h
H₂O₂ 39 % poids : 20.5 g/h

Le taux de conversion (TC) de l'H₂O₂ a été calculé, à partir des débits entrée et sortie de l'H₂O₂, ce dernier étant déterminé à l'aide des résultats du titrage iodométrique de l'H₂O₂ résiduaire du liquide de débordement, selon la formule suivante :

$$TC (\%) = 100 \times (H_2O_2 \text{ mis en oeuvre en mol/h} - H_2O_2 \text{ non convertie en mol/h}) / H_2O_2 \text{ mis en oeuvre en mol/h, dans laquelle}$$

$$H_2O_2 \text{ non convertie} = \text{Concentration en } H_2O_2 \text{ du débordement en mol/kg.} \times \text{débit débordement en kg/h.}$$

Par « C3 formés », on entend désigner, dans ce qui suit, l'épichlorhydrine (EPI) et les différents sous-produits résultant de l'ouverture du cycle oxiranne, à

savoir le 1-chloro-3-méthoxy-2-propanol (noté 1C3OMe2Pol), le 1-chloro-2-méthoxy-3-propanol (noté 1C2OMe3Pol), le 3-chloro-1,2-propanediol (MCG) et le 1,3-dichloro-2-propanol (noté 1,3DCPol).

La sélectivité EPI/C3 formés peut donc être calculée, à partir du chromatogramme obtenu en chromatographie phase vapeur de l'effluent liquide, à l'aide de l'expression :

$$\text{Sél EPI/C3f (\%)} = 100 \times \text{EPI}_{\text{formée}} \text{ en mol/h} / \Sigma (\text{EPI} + 1\text{C3OMe2Pol} + 1\text{C2OMe3Pol} + \text{MCG} + 1,3\text{DCPol})_{\text{formés}} \text{ en mol/h.}$$

Exemples 1 à 7

- Deux qualités de CAL ont été testées au cours de ces essais :
- un CAL qualifié de « normal » contenant 2.7 g de 1,5-hexadiène/kg
 - un CAL qualifié de « haute pureté » contenant 180 ppm de 1,5-hexadiène
- Dans les exemples 1 et 2, l'époxydation a été réalisée à une température de 35 °C, un rapport molaire CAL/H₂O₂ = 2 mol/mol et un rapport molaire CH₃OH/CAL = 7.8 mol/mol. Les résultats en terme de taux de conversion sont donnés dans le tableau 1.

Tableau 1

Temps (h)	Taux de conversion H ₂ O ₂ (%)	
	Exemple 1 CAL « normal »	Exemple 2 CAL haute pureté
6	75.7	84.4
27	26.8	44.7
100		28.3
147		25.1

- Dans les exemples 3 et 4, l'époxydation a été réalisée à une température de 55 °C, un rapport molaire CAL/H₂O₂ = 2 mol/mol et un rapport molaire CH₃OH/CAL = 7.8 mol/mol. Les résultats en terme de taux de conversion sont donnés dans le tableau 2.

Tableau 2

Temps (h)	Taux de conversion H ₂ O ₂ (%)	
	Exemple 3 CAL « normal »	Exemple 4 CAL haute pureté
6	89.0	93.9
27	67.5	79.2
120	33.0	54.2
292		41.0

Dans les exemples 5 à 7, l'époxydation a été réalisée à une température de 55 °C, un rapport molaire $\text{CAL}/\text{H}_2\text{O}_2 = 5 \text{ mol/mol}$ et un rapport molaire $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CAL} = 2.1 \text{ mol/mol}$. Dans l'exemple 7 de conditions identiques aux exemples 5 et 6, on a, à la fois, mis en oeuvre un CAL « haute pureté » et alimenté le réacteur en 1,5-hexadiène de manière à ce que le débit total de 1,5-hexadiène (CAL « haute pureté » + ajout) soit identique à celui d'un exemple avec CAL « normal ». Les résultats en terme de taux de conversion sont donnés dans le tableau 3.

Tableau 3

Temps (h)	Taux de conversion H_2O_2 (%)		
	Exemple 5 CAL « normal »	Exemple 6 CAL haute pureté	Exemple 7 CAL haute pureté + 1,5-hexadiène
6	92.2	96.0	94.5
27	70.7	94.0	80.2
101	27.2	79.4	
120	25.0	75.0	37.6
194		68.4	

On observe, dans l'exemple 7, une désactivation rapide, quoiqu'un peu moins marquée que dans l'exemple 5 avec un CAL « normal ». La conversion de l' H_2O_2 après 120 h, égale à 37.6 %, était nettement inférieure à celle observée avec un CAL de haute pureté pauvre en 1,5-hexadiène (75 %) et légèrement supérieure à celle observée avec un CAL « normal » (25 %). La présence de quantités plus importantes de 1,5-hexadiène dans le CAL « normal » pourrait donc expliquer, en grande partie, l'effet observé. La conversion plus élevée que celle observée avec un CAL « normal » indique néanmoins que d'autres impuretés (1,4-hexadiène, méthylcyclopentène ...) pourraient influencer aussi la vitesse de désactivation.

REVENDICATIONS

1 - Procédé de fabrication de 1,2-époxy-3-chloropropane par réaction entre du chlorure d'allyle et du peroxyde d'hydrogène en présence d'un catalyseur et en présence éventuelle d'au moins un solvant, caractérisé en ce que le chlorure d'allyle mis en œuvre contient moins de 2000 ppm en poids de 1,5-hexadiène.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le chlorure d'allyle mis en œuvre contient moins de 1000 ppm en poids de 1,5-hexadiène.

3 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le chlorure d'allyle mis en œuvre contient moins de 200 ppm en poids de 1,5-hexadiène.

4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la réaction est réalisée à une température de 45 à 80 °C.

5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la réaction est réalisée à un pH maintenu à une valeur de 3 à 4,5.

6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les quantités de chlorure d'allyle et de peroxyde d'hydrogène mises en œuvre sont telles que leur rapport molaire soit de 2 à 7.

7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le solvant comprend du méthanol.

8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le catalyseur comprend du TS-1.

9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le catalyseur est présent sous forme d'un lit fluide.

10 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la réaction est réalisée dans un réacteur de type boucle comprenant une recirculation du milieu d'époxydation.

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

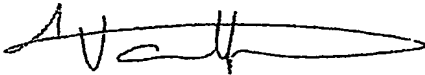
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1.
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		S 02/23	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0214206.	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Procédé de fabrication de 1,2-époxy-3-chloropropane			
LE(S) DEMANDEUR(S) : SOLVAY (Société Anonyme) Rue du Prince Albert, 33 B-1050 BRUXELLES (Belgique)			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		STREBELLE	
Prénoms		Michel	
Adresse	Rue	Rue Sombre, 84	
	Code postal et ville	1150	BRUXELLES (Belgique)
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		CATINAT	
Prénoms		Jean-Pierre	
Adresse	Rue	Rue de la Résistance, 93	
	Code postal et ville	7131	WAUDREZ (Belgique)
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) SOLVAY (Société Anonyme)		Bruxelles, le 8 novembre 2002 	

PCT Application
EP0312519

